

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-92562

(43)公開日 平成8年(1996)4月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 21/08				
C 0 8 K 7/16	K C L			

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平6-232760

(22)出願日 平成6年(1994)9月28日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 宮本 朗

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 粒状難燃剤

(57)【要約】

【目的】 熔融混練を必要としないで、単純にポリマーと混合して成形加工するだけで難燃ポリマーからなる成形体を得ることができる粒状難燃剤を提供する。

【構成】 粉体状の難燃剤が造粒されていることを特徴とする粒状難燃剤。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 造粒されたことを特徴とする粒状難燃剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃剤に関する。さらに詳しくはポリマー製品などの成形加工工程においてポリマーに添加することにより難燃ポリマーなどを得ることができる造粒された難燃剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、成形材料として使用されている難燃の樹脂および難燃のゴム（以下、これらを総称して難燃ポリマーという）は、液状あるいは粉体である難燃剤を樹脂、ゴムに直接添加し、さらに熔融混練して難燃剤を樹脂、ゴム内に練り込む方法で得られている。

【0003】 しかしながら、この方法で難燃ポリマーを得るためには、配合、ミキシング、熔融混練機械への原料供給、熔融混練、ペレタイジング等の、煩雑で多くの人手を要する工程を必要とするために、難燃ポリマーの製造加工には加工費が多くかかり、そのために難燃ポリマーの製造コストの削減が強く望まれている。一方、別の難燃剤の添加方法として、予め難燃剤の含有量の高いポリマー組成物（難燃マスターバッチ）を製造し、この難燃マスターバッチをポリマーに添加して難燃ポリマーを得る難燃マスターバッチ法がある。

【0004】 このマスターバッチ法は、成形品の加工工程においてポリマーと難燃マスターバッチを混合するのみで手軽に任意のポリマー組成物を得ることができるので、安価でかつ小量生産にも順応できるフレキシブルな難燃ポリマーの製造方法として注目されている。このような観点から、例えば特開平4-145132号公報には難燃剤と芳香族ビニル化合物-共役ジエンブロック共重合体および/またはその水素化物からなる難燃マスターバッチが提案されている。

【0005】 しかしながら、従来の熱可塑性ポリマーをバインダーとする難燃マスターバッチでは、その製造において熔融混練を必要とするために、依然として配合、ミキシング、熔融混練機械への原料供給、熔融混練、ペレタイジング等の工程を必要とする。また、経済的観点からいえば、マスターバッチ中の難燃剤の含有量が多い程、その経済的効果を高めることができる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、形状安定性に優れ、ポリマーに添加した場合、分散性に優れ、その結果、優れた難燃性と表面外観性とが得られ、さらに機械的強度及び成形加工性に優れた組成物を得ることが可能な粒状難燃剤を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、造粒されたことを特徴とする粒状難燃剤、である。ここで造粒とは、平均粒径0.3mm以下の粉体状の難燃剤原料から、ほぼ均一な形状と大きさをもつ粒を作る操作と定義する。本発明に用いられる難燃剤は、一般にゴム、樹脂等を使用される難燃剤で、ハロゲン含有化合物、リン含有化合物等の有機系難燃剤、及び、ポリリン酸アンモニウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、赤燐等の無機系難燃剤が挙げられる。

10 【0008】 本発明ではこれら難燃剤のうち、粉体状のものが好ましく使用される。常温で液状の難燃剤は、単独では造粒が不能であるが、他の粉体状の難燃剤と混合することにより使用される。本発明の粒状難燃剤は、上記の粉体状の難燃剤が、単独でも、また2種以上が混合して使用されていてもよく、常温で液状の難燃剤が混合して使用されていてもよい。

20 【0009】 本発明の粒状難燃剤は、例えば、ハロゲン含有化合物が好適に用いられる。ハロゲン含有化合物としては、テトラブロモビスフェノールA、あるいはテトラブロモビスフェノールA-ビス（2-ヒドロキシエチルエーテル）、テトラブロモビスフェノールA-ビス（2,3-ジブロモプロピルエーテル）等のテトラブロモビスフェノールA誘導体、ヘキサブロモジフェニルエーテル、オクタブロモジフェニルエーテル、デカブロモジフェニルエーテル、ビス（トリブロモフェノキシ）エタン、ビス（ペンタブロモフェノキシ）エタン、ビス（ペンタブロモフェニル）エタン、ヘキサブロモシクロデカン等が挙げられる。

30 【0010】 さらに、ハロゲン含有化合物として、例えばモノブロモフェノール、トリブロモフェノール、ペンタブロモフェノール、トリブロモクレゾール、ジブロモプロピルフェノール、テトラブロモビスフェノールS、塩化シアヌル等の重合により、あるいはこれらと上記ハロゲン化合物の群から選ばれる1種以上のハロゲン化合物との共重合により得られるオリゴマー型ハロゲン化合物が挙げられる。

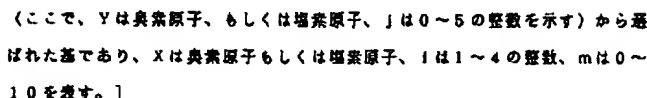
40 【0011】 さらに、ハロゲン含有化合物として、テトラブロモビスフェノールAのポリカーボネイトオリゴマー、テトラブロモビスフェノールAとビスフェノールAのポリカーボネイトオリゴマー、テトラブロモビスフェノールSのポリカーボネイトオリゴマー、テトラブロモビスフェノールSとビスフェノールSとのポリカーボネイトオリゴマー等が挙げられる。

【0012】 さらに、ハロゲン含有化合物として下記一般式（化1）で表されるハロゲン化エポキシオリゴマーが挙げられる。

【0013】

【化1】

4



【0020】また、可塑剤とは、フタル酸、イソフタル酸、テトラヒドロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン-2-酸、マレイン酸、フマル酸、トリメリット酸、クエン酸、イタコン酸、オレイン酸、リシノール酸、ステアリン酸、グルタル酸、スルホン酸、リン酸等のエステル誘導体をはじめ、グリコール誘導体、グリセリン誘導体、パラフィン誘導体、エポ

キシ誘導体、さらに可塑剤として使用されるポリエステル、ポリエーテル、ポリ- α -メチルスチレン、低分子量ポリスチレン、ポリクロロビレン等の重合型可塑剤が含まれる。

【0021】さらに、植物油とは、ひまし油、綿実油、あまに油、なたね油、大豆油、パーム油、やし油、落花生油、木ろう、ロジン、パインオイル、ファクセス等が含まれる。さらに、本発明の粒状難燃剤に上記の油状物質が配合されていると、成形体の加工が容易になるとともに、難燃剤の分散性を著しく向上させることができるので好都合である。すなわち、本発明の粒状難燃剤に油状物質が配合されることにより、300℃以上の高融点の難燃剤についてもポリマー成形体中における分散性を高めることができ、その使用が可能となる。

【0022】粒状難燃剤中における油状物質の好ましい配合割合は、難燃剤100重量部に対し、好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは、1~20重量部である。油状物質の配合割合が0.1重量部以下では、難燃剤の分散効果が十分に得られず、油状物質の配合割合が30重量部を越えると、造粒物にべとつきが生じる。

【0023】本発明の粒状難燃剤には、これらの添加剤の他に、さらに粉体に可塑性を与えて造粒を円滑に行うために水が添加されていてもよい。水を添加する場合、その配合量は、難燃剤100重量部に対し、好ましくは0.1~30重量部、さらに好ましくは、1~10重量部である。本発明の粒状難燃剤は、前記の難燃剤、更に必要に応じて前記添加剤を加えて、予めミキシングを行い、粉体造粒機を用いて平均粒径0.1~10mmの粒子として造粒されることが好ましい。

【0024】ここで、平均粒径とは、粒状難燃剤が球状である場合はその直径の平均を表し、粒状難燃剤が円柱状または角柱状のペレット状である場合はペレット長を表し、粒状難燃剤がディスク状（ディスク面の最大径がディスクの厚みより大きいもの）の場合はディスク面の最大径の平均を表し、また、不均一形状である場合は粒子最大径の平均を表すものとする。

【0025】本発明の粒状難燃剤の原料となる難燃剤粉体は、その平均粒径が0.3mm以下のものから選ばれるが、粒状難燃剤の平均粒径が0.1~10mmの場合は、原料である難燃剤粉体の平均粒径が0.1~10 μ mであることが望ましく、また、粒状難燃剤の平均粒径が1~10mmである場合は、原料である難燃剤粉体の平均粒径が0.1~300 μ mであることが望ましい。

【0026】本発明の粒状難燃剤の大きさは、ポリマーパウダーあるいはポリマーペレットと同等であることが粒状難燃剤の分級を防ぐことができ、その結果均一な組成のポリマー成形体を得ることができるので好ましい。さらに、粒状難燃剤の硬さは、造粒物の貯蔵、供給、輸送、包装、ポリマーとの混合、成形体中における難燃剤

の分散性を考慮すると、圧縮型強度試験機を用いて測定される圧縮破壊荷重（平面圧子を使用）が1Kg f以上、25Kg f以下の範囲にあることが好ましい。さらに、好ましい、造粒物の圧縮破壊荷重は2Kg f以上、10Kg f以下の範囲にある。

【0027】圧縮破壊荷重が1Kg f以下では、粒状難燃剤の貯蔵、供給、輸送、包装、並びにポリマーとの混合の際に粒状難燃剤が破壊され易い。粒状難燃剤が破壊されと、難燃剤とポリマーとの組成比を一定に保つことが困難であり、難燃ポリマー成形体の製品むらが発生する。圧縮破壊荷重が25Kg f以上では、難燃ポリマー成形体における難燃剤の分散性が不良となる。

【0028】本発明の粒状難燃剤が製造される方法としては、回転パン、回転ドラム、回転頭切円錐等を使用する転動造粒法、流動層、変形流動層、噴流層等を使用する流動層造粒法、バグミル、ヘンシェル、アイリッヒ等を使用する攪拌造粒法、回転刃、回転バー等を使用する解砕造粒法、圧縮ロール、ブリケットングロール、打錠機等を使用する圧縮造粒法、スクリュウ、回転多孔ダイス、回転ブレード等を使用する押出造粒法等が適用できる。

【0029】これらの造粒法のうち、上記の押出造粒法は、つぎのような五つの特徴を有しているので、本発明の粒状難燃剤が製造される方法として好適である。

すなわち、(1)ダイ、スクリーンの一定の孔径より押し出すため造粒径が同じ太さであり、かつ、長さもほぼ同じに揃えられ、外観が良い。

(2)希望する粒度分布の顆粒が収率良くうるができる。

(3)顆粒硬度も練り込み式のために硬い。

(4)造粒径は、スクリーン、ダイの孔径により用意に変更ができ、かつ、0.3~30mmと広い範囲の粒径の顆粒が得られる。

(5)後工程の機器との組み合わせにより、円柱、角柱、球形、不定形と多彩な形状の顆粒形状が得られる、等の特徴を有している。

【0030】この押出造粒法は、原料の難燃剤が液状物質の含有量が20~50重量%の湿潤状態であるか、液状物質の含有量が0.1~20重量%の半乾燥状態であるかによって適切な加工機が選択されることが好ましい。難燃剤の原料粉体が湿潤状態である場合は、スクリュウ型押出造粒機が適用され、半乾燥状態である場合は、ロール型造粒機、オシレーティング型造粒機、ギア型造粒機から選ばれる造粒機は、造粒の安定性、歩留りが高く、また乾燥工程が省略できるので、本発明の粒状難燃剤の造粒機として特に好ましい。

【0031】造粒後の粒状難燃剤は、後工程の機器との組み合わせにより、形状や大きさを揃えたり、あるいは、バインダーとして使用された水、その他の液状物質を乾燥させて除去することもできる。なお、本発明の粒

状難燃剤を配合して難燃性を与えるポリマーとして、樹脂としては、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンのごときポリオレフィン樹脂、ポリスチレン、ハイインバクトポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、AES樹脂のごときスチレン系樹脂、ポリカーボネイト樹脂、ナイロン6、ナイロン6, 6のごときポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのごときポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、含フッ素樹脂、含珪素樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられ、また、ゴムとしては、天然ゴム(NR)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、合成天然ゴム(IR)、ブタジエンゴム(BR)、クロロピレンゴム(CR)、ニトリルゴム(NBR)、ブチルゴム(IIR)、エチレンプロピレンゴム(EPMおよびEPDM)、ウレタンゴム、シリコンゴム、アクリルゴム、エピクロロヒドリンゴム等のほか、スチレン・ブタジエンブロック共重合体、水添スチレン・ブタジエンブロック共重合体、スチレン・イソブレンブロック共重合体、水添スチレン・イソブレンブロック共重合体等の各種の熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0032】また、本発明で使用されるポリマーとしては、2種以上のポリマーからなるポリマーアロイも使用することができる。本発明の粒状難燃剤を用いて難燃ポリマーを得るための配合比は、用いる難燃剤やポリマー、ゴムの種類によって異なるが、通常、ポリマー95～50重量部に対して、粒状難燃剤5～50重量部であることが好ましく、より好ましくは、ポリマー90～60重量部に対して、粒状難燃剤10～40重量部である。

【0033】本発明の粒状難燃剤は、添加量が5重量部以下であると、目的とする難燃効果が得られず、一方、添加量が50重量部を超えると、難燃剤の分散が良好でなく、また得られる難燃ポリマーの機械的物性が大きく損なわれる。本発明の粒状難燃剤は、従来公知の任意の成形加工方法に適用することができ、例えば、射出成形、圧縮成形、押出し成形(シート成形、ブロー成形)等により、各種形状の成形物に容易に成形することができ、極めて多種多様にわたる実用上有用な難燃ポリマー製品を作ることができる。

【0034】本発明の粒状難燃剤を各種の成形加工機に供給する方法としては、予めポリマーパウダー、あるいはポリマーペレットと混合して一括して供給することも可能である。粒状難燃剤とポリマーを別々のフィーダーを用いて各種成形機に供給することも可能である。また、粒状難燃剤を成形機の途中からサイドフィードする方法も適用することができる。本発明の粒状難燃剤は、輸送性、定量性に優れるので、このようにポリマーと粒

状難燃剤とを別途に供給しても、得られる製品の組成比を均一にすることができる。

【0035】また、使用するポリマーの熔融軟化温度に対して難燃剤の融点が極端に低い場合(概ね100℃以上離れている場合)は、しばしば原材料のフィードスリップが生じることもあるが、これを防ぐために、成形機のスクリュウの溝を深くする方法や、成形機のホッパー直下を冷却する方法や、あるいはポリマーを可塑化した後に、粒状難燃剤をサイドフィードする方法等を適用することができる。

【0036】特に近年、高混練機能を持った可塑化スクリュウ、例えばハイメルタ(日本製鋼所(株)製、商品名)、UBスクリュウ(三菱重工業(株)製、商品名)、DBスクリュウ(東芝機械(株)製、商品名)SFスクリュウ(住友重機械工業(株)製、商品名)、あるいは、ピン型、フィン型(ダルメージ等)の特殊ミキシングエレメント、さらにはミキシングノズル(東レ(株)製)等の混練機能を有した各種の成形機が開発されており、本発明の粒状難燃剤はこれらの高混練機能を有する成形機を用いて成形加工を行うことにより、一層優れた難燃ポリマー製品を得ることができる。

【0037】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の部は重量基準である。以下に示す難燃剤成分を用いた。

(1) 難燃剤成分FR-1

①難燃剤; 臭素化エポキシポリマー(大日本インキ化学工業(株)製、商品名ブラサームEC-14、mp. 100℃、臭素含有量58%) 75部

②難燃助剤; 三酸化アンチモン粉末(同和工業(株)製、商品名 アンチモニブルーニ100A) 18部

③滑剤; ステアリン酸亜鉛(大日化学(株)製、商品名 ダイワックスZP) 2部

④分散剤; パラフィンオイル(エッソ石油(株)製、商品名 クリストール352) 5部

(2) 難燃剤成分FR-2

①難燃剤; トリストリプロモネオベンチルホスフェート(大八化学(株)製、商品名 CR900、mp. 182℃) 15部

②難燃剤; 臭素化合物(第一工業製薬(株)製、商品名 ピログार्ドSR720、mp. 105~120℃) 63部

③難燃助剤; 三酸化アンチモン粉末(同和工業(株)製、商品名 アンチモニブルーニ100A) 15部

④滑剤; ステアリン酸マグネシウム(大日化学(株)製、商品名 ダイワックスM) 2部

⑤分散剤; パラフィンオイル(エッソ石油(株)製、商品名 クリストール352) 5部

(3) 難燃剤成分FR-3

①難燃剤; ポリリン酸アンモニウム系難燃剤(ヘキスト

社製、商品名 ホスタフラム AP745) 95部
②滑剤；ステアリン酸亜鉛（大日化学（株）製、商品名
ダイワックスZP）2部

③分散剤；パラフィンオイル（エッソ石油（株）製、商品名
クリストール352）3部

（4）難燃剤成分FR-4

①難燃剤；エチレンビステトラプロモフタルイミド（浅
野ケミカル（株）製、商品名 サイテックBT-93、
mp. 446℃）65部

②難燃助剤；三酸化アンチモン粉末（同和工業（株）製、商品名
アンチモンブルーニ100A）25部

③酸化防止剤；スミライザーGS（住友化学（株）製、
商品名）0.5部

④滑剤；ステアリン酸亜鉛（大日化学（株）製、商品名
ダイワックスZP）0.5部

⑤分散剤；パラフィンオイル（エッソ石油（株）製、商品名
クリストール352）9部

なお、実施例の物性測定は以下の通りに行った。

（1）粒状難燃剤の圧縮破壊荷重

錠剤硬度計（岡田精工（株）製、商品名 TS-50N）により平面圧子を使用して測定した。

（2）アイゾット衝撃強さ

ポリマーペレットと粒状難燃剤の混合物を射出成形機
（日本製鋼（株）製、商品名 J50E-C3、L/D
=20、HPスクリュウ付き）に直接供給し、シリンダー
設定温度230℃、金型温度60℃にて試験片を作製
し、測定方法はASTM D256に準じて評価した。

（3）引張強度

アイゾット衝撃強さ試験に用いた試験片の作成と同様の
条件で試験片を作成し、測定方法はASTM D638に準じて評価した。

（4）難燃性

アンダー・ライト・ラボラトリー（UL）が定めるサブ
ジェクト94に準じ、1/8インチ厚さの試験片の難燃
性を評価した。

（5）表面外観性

100mm×100mm×2mmの平板プレートを射出
成形により作製し、表面外観を目視により評価した。

【0038】○；平滑な面を有し、光沢むら、フローマ
ークなどの不良が認められない。

×；光沢むら、フローマークなどの不良現象がみられ
る。

（6）難燃剤の分散性

厚さ1mmの平板プレートを射出成形により作成し、難
燃剤の凝集物の有無を目視により評価した。

【0039】○；難燃剤の凝集物が観察されない。

×；0.1mm以上の難燃剤の凝集物が観察される。

【0040】

【実施例1～4】上記の難燃剤成分をヘンシェルミキサ
ーを用いて混合した後、ディスクベレッター（不二パウ
ダル（株）製、商品名）を用いて、造粒を行い、3mm
φ径の円柱状の粒状難燃剤を得た。得られた粒状難燃剤
と次に示すポリマーペレットとを表1に示す割合で混合
し、前記した射出成形機J50E-C3を用い、シリン
ダー設定温度230℃、金型温度60℃の条件により試
験片を作製し、各種物性評価を行った。

【0041】使用したポリマーペレット

ハイインパクトポリスチレン（HIPS）；旭化成工業
（株）製、商品名H8117

ポリスチレン（GPPS）；旭化成工業（株）製、商品
名 GP685

スチレン・ブタジエンブロック共重合体（SBS）；旭
化成工業（株）製、商品名 タフブレンA

ブロックポリプロピレン（PP）；旭化成工業（株）
製、商品名M8600結果を表1に示す。

表1から明らかなように、本発明の目的とする、優れた
難燃性と成形外観性とが得られ、さらに機械的強度及び
成形加工性に優れたポリマー組成物が得られている。

【0042】

【比較例1～3】実施例1～3で使用した難燃剤を造粒
を行わずにポリマーペレットと混合した以外は、実施例
1～3と同様に、射出成形機を用いて試験片を調製し
た。この方法では、①得られる成形体に含まれる難燃剤
とポリマーの組成比が様でなく、②射出成形機への原
料の供給を安定して行うことができず、③原料の難燃剤
の供給時に粉塵が発生し作業環境が損われる、等の理由
により成形体を安定して製造することができなかった。

【0043】

【比較例4】実施例4で使用した難燃剤成分FR-4か
らパラフィンオイルを除外して、実施例1～3と同様に
してディスクベレッターにより粒状難燃剤を製造した。
得られた粒状難燃剤と前記したポリマーペレットとを表
1に示す割合で混合し、前記した実施例1～3と同様の
条件で射出成形機により試験片を作製し、各種物性評価
を行った。

【0044】得られた成形体は、難燃剤の凝集物が観察
される、難燃剤の分散性が劣悪なもので、成形外観も不
良現象がみられ、破断伸びが著しく低下したものであっ
た。

【0045】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3
樹脂ペレット	HIPS	72	65	--
	GPPS	--	25	--
	SBS	3	--	--
	PP	--	--	70
難燃剤造粒物	FR-1	25	--	--
	FR-2	--	10	--
	FR-3	--	--	30
引張強さ (kgf/cm ²)		240	265	235
破断伸び (%)		30	35	90
7/16t衝撃強さ(kg・cm/cm)		7.5	8.0	2.1
表面外観性		○	○	○
難燃性		V-0	V-2	V-0

【0046】

【発明の効果】本発明の粒状難燃剤は、配合、ミキシング、熔融混練機械への原料供給、熔融混練、ペレタイジング等の工程を必要とせず、単に、ポリマーパウダーまたはポリマーペレットと混合して成形加工を行う簡単な操作により、難燃ポリマーからなる成形体を安価に得ることができ、難燃ポリマーの製造コストを大幅に削減することが可能となる。

【0047】また、本発明の粒状難燃剤は、形状安定性に優れ、ポリマーに添加した場合、分散性に優れ、その結果、優れた難燃性と成形外観性とが得られ、さらに機械的強度及び成形加工性に優れた組成物を得ることが可能であり、本発明の粒状難燃剤を用いて得られる成形体は、家電製品、OA機器のハウジング、車両部品、雑貨等の用途に使用することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成6年11月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】ここで、平均粒径とは、粒状難燃剤が球状である場合はその直径の平均を表し、粒状難燃剤が円柱状または角柱状のペレット状である場合はペレット長の平均を表し、粒状難燃剤がディスク状（ディスク面の最大径がディスクの厚みより大きいもの）の場合はディスク面の最大径の平均を表し、また、不均一形状である場合は粒子最大径の平均を表すものとする。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正内容】

【0026】本発明の粒状難燃剤の大きさは、ポリマーパウダーあるいはポリマーペレットと同等であることが粒状難燃剤の分級を防ぐことができ、その結果均一な組成のポリマー形成体を得ることができるので好ましい。さらに、粒状難燃剤の硬さは、粒状物の貯蔵、供給、輸送、包装、ポリマーとの混合、形成体中における難燃剤の分散性を考慮すると、圧縮型強度試験機を用いて測定される圧縮破壊荷重（平面圧子を使用）が1Kgf以上、25Kgf以下の範囲にあることが好ましい。さらに、好ましい、粒状難燃剤の圧縮破壊荷重は2Kgf以上、10Kgf以下の範囲にある。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【表1】

【補正内容】

【0045】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 4
樹脂ペレット	HIPS	65		78	78
	GPPS	25			
	SBS	3		4	4
	PP		70		
難燃剤造粒物	FR-1	25			
	FR-2	10			
	FR-3		30		
	FR-4			18	18
造粒物圧縮破壊荷重 (kgf)	2.5	4.5	3.0	3.5	4.2
7477-11衝撃強さ (kg-cm/cm)	7.5	8.0	2.1	7.5	6.0
引張強さ (kgf/cm ²)	240	265	235	245	235
破断伸び (%)	30	35	90	25	3
難燃性	V-0	V-2	V-0	V-0	V-1
表面外観性	○	○	○	○	×
難燃剤の分散性	○	○	○	○	×

D1

JP-A 8-92562

Publication number: 8-92562

Publication date: April 9, 1996

Int. Cl. C09K 21/08

C08K 7/16

Application number: 6-232760

Filing date: September 28, 1994

Applicant: ASAHI KASEI CORPORATION

Inventor: MIYAMOTO AKIRA

[Title of the Invention] GRANULAR FLAME RETARDANT

[Abstract]

[Purpose]

Providing a granular flame retardant capable of obtaining a molded article comprising a flame retarding polymer by simply being mixed with a polymer and mold processed, without requiring melt kneading.

[Constitution]

A granular flame retardant characterized in that a powder flame retardant is granulated.

THIS PAGE BLANK (18-11)

[Scope of Claim for Patent]

[Claim 1]

A granular flame retardant characterized in being granulated.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to a flame retardant. More specifically, the present invention relates to a granulated flame retardant capable of obtaining a flame retarding polymer and the like by being added to a polymer in the molding process step of a polymer product and the like.

[0002]

[Prior Art]

A flame retarding resin and a flame retarding rubber (hereinafter, collectively called as a flame retarding polymer) which are generally used as a molding material is obtained by a method of directly adding a liquid or powder flame retardant to a resin and a rubber and further carrying out melt-kneading to knead the flame retardant into the resin and rubber.

[0003]

In order to obtain the flame retarding polymer by the method, since steps which are troublesome and require manpower, such as compounding, mixing, feeding of raw materials to a melt-kneading machine, melt-kneading and pelletizing, are required, the production process of the flame retarding polymer requires much process cost; therefore, the reduction of the production cost of the flame retarding polymer has been strongly desired. On the other hand, as another method of adding a flame

THIS PAGE BLANK (USPTO)

retardant, there is a flame retarding master batch method comprising preliminarily producing a polymer composition having a high content of a flame retardant (a flame retarding master batch) and adding the flame retarding master batch to a polymer to obtain a flame retarding polymer.

[0004]

Since the flame retarding master batch can easily obtain an arbitrary polymer composition by only mixing a polymer with a flame retarding master batch in the process step of a molded article, it is remarked as a flexible production method of a flame retarding polymer which is cheap and can get acclimated to small-lot production. From such a viewpoint, for example, a flame retarding master batch comprising a flame retardant and an aromatic vinyl compound-conjugated diene block copolymer and/or a hydride thereof is proposed in Japanese Patent -Application Laid-Open No. 4-145132.

[0005]

However, since a conventional flame retarding master batch using a thermoplastic polymer as a binder requires melt-kneading in its production, it requires still steps such as compounding, mixing, feeding of raw materials to a melt-kneading machine, melt-kneading and pelletizing. Further, from the economical viewpoint, the more the content of a flame retardant in a master batch is, the higher the economical effect can be enhanced.

[0006]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is an object of the present invention to provide a granular flame retardant capable of obtaining a composition which is excellent in shape stability, is excellent in dispersibility

THIS PAGE BLANK (USPTO)

when added to a polymer, resulting in obtaining excellent flame retarding property and surface appearance, and is also excellent in mechanical strength and moldability.

[0007]

[Means for Solving the Problems]

Namely, the present invention is a granular flame retardant characterized in being granulated. Hereat, granulation is defined as an operation by which granules having nearly uniform shape and size are prepared from a powdery flame retardant raw material having an average particle diameter of 0.3 mm or less. The flame retardant used for the present invention is a flame retardant which is generally used for a rubber and a resin, and includes organic flame retardants such as a halogen containing compound and a phosphorus-containing compound and inorganic flame retardants such as ammonium polyphosphate, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide and red phosphorus.

[0008]

Among these flame retardants, the powdery flame retardant is preferably used in the present invention. A flame retardant which is liquid at ordinary temperature cannot be granulated singly, but can be used by being mixed with other powdery flame retardant. As the granular flame retardant of the present invention, the above-mentioned powdery flame retardant may be used alone or as a mixture of 2 or more. Further, a flame retardant which is liquid at ordinary temperature may be used by mixing.

[0009]

As the granular flame retardant of the present invention, for example, a halogen containing compound is preferably used. The halogen containing compound includes tetrabromobisphenol

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A derivatives such as tetrabromobisphenol A, or tetrabromobisphenol A-bis(2-hydroxyethyl ether) and tetrabromobisphenol A-bis(2,3-dibromopropyl ether); hexabromodiphenyl ether, octabromodiphenyl ether, decabromodiphenyl ether, bis(tribromophenoxy)ethane, bis(pentabromophenoxy)ethane, bis(pentabromophenyl)ethane, hexabromocyclodecane and the like.

[0010]

Further, examples of the halogen containing compound include oligomer type halogen containing compounds obtained by polymerization of monobromophenol, tribromophenol, pentabromophenol, tribromocresol, dibromopropylphenol, tetrabromobisphenol S, cyanuric chloride or the like, or obtained by copolymerization of these compounds with at least one or more halogen containing compounds.

[0011]

Further, the halogen containing compound includes a polycarbonate oligomer of tetrabromobisphenol A, a polycarbonate oligomer of tetrabromobisphenol A with bisphenol A, a polycarbonate oligomer of tetrabromobisphenol S, the polycarbonate oligomer of tetrabromobisphenol S and bisphenol S and the like.

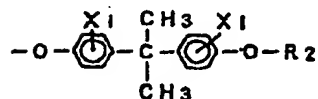
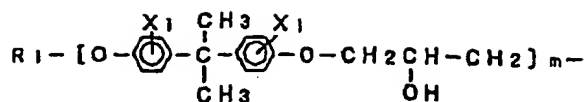
[0012]

Further, the halogen containing compound includes a halogenated epoxy oligomer represented by the following formula (Formula 1):

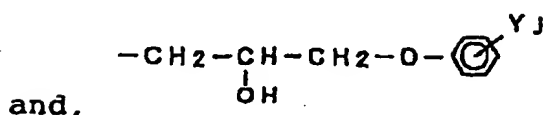
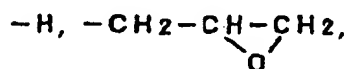
[0013]

[Formula 1]

THIS PAGE BLANK (COPY)



wherein R_1 and R_2 are the same or different and a group selected from



in which Y represents a bromine atom or a chlorine atom and j represents an integer of 0 to 5,

X is a bromine atom or a chlorine atom,

i is an integer of 1 to 4 and

m is 0 to 10.

[0014]

Further, the halogen containing compound includes chlorinated paraffin, chlorinated polyethylene, brominated polystyrene, and ethylenebistetrahydrophthalimide. In particular, as the granular flame retardant of the present invention, a flame retardant having a melting point of 50°C or more and 300°C or less is preferably used. When the melting point of the flame retardant is not more than 50°C, granulation is occasionally difficult and obtained granules tend to be fused occasionally.

[0015]

On the other hand, when the melting point of the flame retardant is not less than 300°C, the dispersion state of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

flame retardant is bad in a polymer molded article which was obtained using the granular flame retardant of the present invention; therefore, the surface appearance and mechanical strength of a molded article are occasionally lost. The melting point of the flame retardant used in the present invention is preferably equal to or less than a molding process temperature of the flame retarding polymer product and, though the range of the melting point is dependent on a polymer used, preferably is from 70°C to 250°C, more preferably 100°C to 230°C.

[0016]

Further, a flame retarding aid may be used in combination with the flame retardant in the present invention, if necessary. The flame retarding aid includes iron oxide, borax, zinc borate, barium metaborate, zirconium oxide, molybdenum oxide, and additionally, antimony compounds such as antimony trioxide, antimony tetraoxide, antimony pentaoxide, sodium antimonate, and antimony phosphate. These can be used alone or as a mixture of 2 or more.

[0017]

Among these flame retardant aids, antimony trioxide and sodium antimonite are preferable. When these flame retarding aids are used in combination, markedly superior flame retarding property can be obtained. Further, in usual, the use amount of the flame retarding aid is preferably 5 to 40 parts by weight based on 100 parts by weight of the flame retardant and further preferably 10 to 30 parts by weight.

[0018]

Further, various additives may be added to the granular flame retardant of the present invention, if necessary.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Examples of the additive include a dispersant of the flame retardant, surfactants such as a metal soap, various waxes and mineral oil; lubricants, for example, paraffin wax, stearic acid, n-butyl stearate, ketone wax, octyl alcohol, polysiloxane, ethylenebisstearoamide; antioxidants, for example, . . .
2,6-di-t-butyl-4-methylphenol,
2-(1-methylcyclohexyl)-4,6-dimethylphenol,
2,2-methylene-bis-(4-ethyl-t-butylphenol),
tris(dinonylphenyl)phosphate; ultraviolet absorbers, for example, p-t-butylphenyl salicylate,
2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone,
2-(2'-hydroxy-4'-m-octoxyphenyl)benzotriazole; an antistatic agent, for example, steroamidopropyldimethyl- β -hydroxyethyl, ammoniumtallate; stabilizers, for example, phosphites, an epoxy compound, an organic tin compound and the like; colorants, for example, titanium oxide and carbon black; pigments and the like. Further, a known plasticizer may be compounded.

[0019]

In particular, when oily substances such as a mineral oil, a plasticizer and a vegetable oil are compounded in the granular flame retardant of the present invention, these function as the plasticizer or binder of the powder of the flame retardant, thereby granulation is often carried out in stability and it is preferable. Hereat, the mineral oil is petroleum fractions with high boiling points and includes mineral oils partitioned as paraffins, naphthenes and aromatics.

[0020]

Further, the plasticizer includes ester derivatives of phthalic acid, isophthalic acid, tetrahydrophthalic acid,

THIS PAGE DELETED (P. 10)

adipic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecanoic-2 acid, maleic acid, fumaric acid, trimellitic acid, citric acid, itaconic acid, oleic acid, ricinoleic acid, stearic acid, glutaric acid, sulfonic acid, phosphoric acid and the like; glycol derivatives, glycerin derivatives, paraffin derivatives, epoxy derivatives and further, polymer type plasticizers such as polyester, polyether, poly- α -methylstyrene, low molecular weight polystyrene, polychloroprene and the like.

[0021]

Further, the vegetable oil includes castor oil, cotton seed oil, linseed oil, rapeseed oil, soybean oil, palm oil, coconut oil, peanut oil, haze wax, rosin, pine oil, factice and the like. Further, when the above-mentioned oily substances are compounded with the granular flame retardant of the present invention, it is preferable because the process of a molded article is easy and the dispersibility of the flame retardant can be remarkably improved. Namely, the flame retardant having a melting point of 300°C or more can also enhance the dispersibility in a polymer molded article by compounding the oily substances with the granular flame retardant of the present invention, and its use can be realized.

[0022]

The preferable compounding proportion of the oily substance in the granular flame retardant is preferably 0.1 to 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the flame retardant and more preferably 1 to 20 parts by weight. When the compounding proportion of the oily substance is equal to or less than 0.1 part by weight, the dispersion effect of the flame retardant is not adequately obtained and when the compounding proportion

THIS PAGE BLANK (08/15)

of the oily substance exceeds 30 parts by weight, surface tackiness is generated in granules.

[0023]

Water may be further added to the granular flame retardant of the present invention in addition to these additives, in order to provide plasticity to the powder to carry out granulation smoothly. When water is added, the compounding amount is preferably 0.1 to 30 parts by weight based on 100 parts by weight of the flame retardant and more preferably 1 to 10 parts by weight. The flame retardant and, if necessary, the additives are preliminarily mixed, and the mixture is granulated using a powder granulator to obtain particles having an average particle diameter of 0.1 to 10 mm as the granular flame retardant of the present invention.

[0024]

Hereat, the average particle diameter represents the average of their diameters when the granular flame retardant is spherical, represents the length of pellets when the granular flame retardant is a cylindrical shape or a rectangular column pellet, represents the average of the maximum diameters of disc faces when the granular flame retardant is a disc shape (those in which the maximum diameter of a disc face is larger than the thickness of the disc), and represents the average of the maximum diameters of granules when it is nonuniform shape.

[0025]

The flame retardant powder which is the raw material of the granular flame retardant of the present invention is selected from those in which the average particle diameter is 0.3 mm or less, but when the average particle diameter of the granular

THIS PAGE BLANK (USPTO)

flame retardant is 0.1 to 10 mm, the average particle diameter of the flame retardant powder is desirably 0.1 to 10 μm and when the average particle diameter of the granular flame retardant is 1 to 10 mm, the average particle diameter of the flame retardant powder being the raw material is desirably 0.1 to 300 μm .

[0026]

It is preferable that the size of the granular flame retardant of the present invention is equal to that of polymer powder or polymer pellet and it can prevent the sieving of the granular flame retardant and as a result, a polymer molded article with a uniform composition can be obtained. Further, with respect to the hardness of the granular flame retardant, considering storage of granules, feeding, transport, packing, mixing with polymers, and dispersibility with a flame retardant in a molded article, it is preferable that a compression fracture load (a flat indenter is used) which is measured using a compression type strength tester is 1 Kgf or more and 25 Kgf or less. It is further preferable that the compression fracture load of granules is a range of 2 Kgf or more and 10 Kgf or less.

[0027]

When the compression fracture load is not more than 1 Kgf, the granular flame retardant is easily broken at the storage, feed, transport and packing of the granular flame retardant and the mixing with a polymer. When the granular flame retardant is broken, it is difficult to keep the composition ratio of the flame retardant to the polymer constant and the product unevenness of the flame retarding polymer molded article is generated. When the compression fracture load is not less than 25 Kgf, the dispersibility of the flame retardant in the flame

THIS PAGE BLANK (USPTO)

retarding polymer molded article becomes bad.

[0028]

As the method of producing the granular flame retardant of the present invention, there can be applied a rolling granulation method using a rotary pan, a rotary drum, a rotary truncated cone and the like; a fluidized-bedding granulation method using a fluidized bed, a modified fluidized bed, spouted bed and the like; a stirring granulation method using a bag mill, a Henschel mixer, an Eirich mixer and the like; a cracking granulation method using a rotary blade, a rotary bar or the like; a compressing granulation method using a compression roll, a briquetting roll, a tableting machine and the like; an extruding granulation method using a screw, a rotary multi-hole die, a rotary blade and the like.

[0029]

Among these granulation methods, since the above-mentioned extrusion granulation method has the following five characteristics, it is preferable as the method of producing the granular flame retardant of the present invention.

Namely, the extrusion granulation method has various characteristics such as (1) since it is extruded from a fixed hole diameter of a die and a screen, the diameter of granules is the same thickness and their length is arranged at nearly the same; therefore appearance is good;

(2) granules with desired particle size distribution can be obtained in good yield;

(3) granule is also hard because of a kneading system;

(4) granule diameter can be easily changed by the hole diameter of a die and a screen and granules with the wide range of a hole

THIS PAGE BLANK (USPTO)

diameter of 0.3 to 30 mm is obtained; and

(5) granule shapes with various shapes such as a cylindrical shape, a rectangular column shape, a spherical and irregular shape are obtained in combination with instruments at successive steps.

[0030]

In the extruding granulation method, an appropriate process machine is preferably selected whether a raw material flame retardant is in wet state in which the content of liquid substance is 20 to 50% by weight, or whether a raw material flame retardant is in semi-dry state in which the content of liquid substance is 0.1 to 20% by weight. When the raw material powder of the flame retardant is in the wet state, a screw-type extruder is applied and when it is in the semi-dry state, a granulator selected from a roll-type granulator, an oscillating granulator and a gear type granulator is high in the stability of granulation and yield and a drying step can be abbreviated, therefore it is preferable in particular as the granulator for the granular flame retardant of the present invention.

[0031]

The granular flame retardant after granulation arranges shapes and sizes in combination with instruments of successive steps, or can also dry water used as a binder and other liquid substance to be removed. A polymer which provides flame retarding property by compounding the granular flame retardant of the present invention includes as resins, a polyvinyl chloride resin, polyolefin resins such as a polyethylene resin and a polypropylene resin; styrene base resins such as a polystyrene, a high impact polystyrene, an AS resin, an ABS resin, an AAS

THIS PAGE BLANK (USPTO)

resin, an ACS resin and an AES resin; polycarbonate resins; polyamide resins such as nylon 6 and nylon 6, 6; polyester resins such as a polyethylene terephthalate and a polybutylene terephthalate; polyphenylene ether resins, fluorine containing resins, silicon containing resins, phenol resins, urea resins, melamine resins, unsaturated polyester resins, epoxy resins, polyurethane resins. Further, the granular flame retardant includes as a rubber, a natural rubber (NR), a styrene-butadiene rubber (SBR), a synthetic natural rubber (IR), a butadiene rubber (BR), a chloroprene rubber (CR), a nitrile rubber (NBR), a butyl rubber (IIR), an ethylene-propylene rubber (EPM and EPDM), a urethane rubber, a silicone rubber, an acrylic rubber, an epichlorohydrin rubber, and additionally, various thermoplastic elastomers such as a styrene-butadiene block copolymer, a hydrogenated styrene-butadiene block copolymer, a styrene-isoprene block copolymer and a hydrogenated styrene-isoprene block copolymer.

[0032]

Further, a polymer alloy comprising 2 or more of polymers can be also used as the polymer used in the present invention. The compounding ratio for obtaining a flame retardant polymer using the granular flame retardant of the present invention differs depending on the kinds of flame retardants used, a polymer and a rubber, but is usually preferably 5 to 50 parts by weight of the granular flame retardant and 95 to 50 parts by weight of a polymer and more preferably 10 to 40 parts by weight of the granular flame retardant and 90 to 60 parts by weight of a polymer.

[0033]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

When the addition amount of the granular flame retardant of the present invention is not more than 5 parts by weight, objective flame retarding property is not obtained and on the other hand, when the addition amount exceeds 50 parts by weight, the dispersion of the flame retardant is not adequate and the mechanical physical property of the flame retarding polymer obtained is greatly damaged. The granular flame retardant of the present invention can be applied to conventional known arbitrary molding process methods, for example, molded articles having various shapes can be easily molded by, for example, injection molding, compression molding, extrusion molding (sheet molding and blow molding) and the like, and the flame retarding polymer product with quite various practical usefulness can be prepared.

[0034]

As the method of feeding the granular flame retardant of the present invention to various molding process machines, it can be pre-mixed with a polymer in powder or pellet form to be integrally fed. The granular flame retardant and the polymer can be fed using separate feeders. Further, a method of carrying out the side feed of the granular flame retardant from the way to a molding machine can be also applied. Since the granular flame retardant of the present invention is superior in transportation property and quantitative property, the composition ratio of a product obtained can be made uniform even if the polymer and the granular flame retardant are separately fed.

[0035]

Further, when the melting point of the flame retardant is

THIS PAGE BLANK (USPTO)

extremely low against melting softening point of a polymer used (when both points are separated by 100°C or more), the feed slip of raw materials is often generated, but in order to prevent this, there can be applied a method of deepening the channels of the screw of a molding machine, a method of cooling just under the hopper of the molding machine, or a method of carrying out the side feed of the granular flame retardant after plasticizing a polymer, and the like.

[0036]

In particular, there have been recently developed various molding machines having plasticized screws having high kneading function, for example, such as High-melter (trade name, manufactured by The Japan Steel Works, Ltd.), UB screw (trade name, manufactured by Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), DB screw (trade name, manufactured by Toshiba Machine Co., Ltd.), SF screw (trade name, manufactured by Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), or having kneading functions such as a specific mixing element such as a pin type and a fin type (Dulmage and the like) and further, a mixing nozzle (manufactured by Toray Industries, Inc.). The granular flame retardant of the present invention can obtain a further superior flame retarding polymer by carrying out molding process using molding machines having these high kneading functions.

[0037]

[Examples]

The present invention is specifically illustrated below according to Examples. Further, parts in Examples are based on weight. Flame retardant components shown below were used.

(I) Flame retardant component FR-1

THIS PAGE BLANK (18PTG)

1) Flame retardant: Brominated epoxy polymer (trade name, PLATHERM EC-14; manufactured by Dainippon Ink and Chemicals, Inc., mp = 100°C, a bromine content of 58%) 75 parts

2) Flame retarding aid: Antimony trioxide powder (trade name, ANTIMONY BLOOM 100A manufactured by Dowa Kogyo Co., Ltd.) 18 parts

3) Lubricant: Zinc stearate (trade name, DAIWAX ZP; manufactured by Dainichi Chemical Industry Co., Ltd.) 2 parts

4) Dispersant: Paraffin oil (trade name, CRYSTOL 352; manufactured by Esso Sekiyu K.K.) 5 parts

(2) Flame retardant component FR-2

1) Flame retardant: Tris(tribromoneopentyl)phosphate (trade name, CR900; manufactured by Daihachi Chemical Industry Co., Ltd., mp = 182°C) 15 parts

2) Flame retardant: Brominated compound (trade name, PYROGUARD SR720; manufactured by Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., mp = 105 to 120°C) 63 parts

3) Flame retarding aid: Antimony trioxide powder (trade name, ANTIMONY BLOOM 100A manufactured by Dowa Kogyo Co., Ltd.) 15 parts

4) Lubricant: Magnesium stearate (trade name, DAIWAX M; manufactured by Dainichi Chemical Industry Co., Ltd.) 2 parts

5) Dispersant: Paraffin oil (trade name, CRYSTOL 352; manufactured by Esso Sekiyu K.K.) 5 parts

(3) Flame retardant component FR-3

1) Flame retardant: Ammonium polyphosphate base flame retardant (trade name, HOSTAFLAM AP745; manufactured by Hoechst AG, mp = 182°C) 95 parts

THIS PAGE BLANK (ISPT)

2) Lubricant: Zinc stearate (trade name, DAIWAX ZP; manufactured by Dainichi Chemical Industry Co., Ltd.) 2 Parts.

3) Dispersant: Paraffin oil (trade name, CRYSTOL 352; manufactured by Esso Sekiyu K.K.) 3 parts

(4) Flame retardant component FR-4

1) Flame retardant: Ethylenebistetrabromophthalimide (trade name, SAYTEX BT-93; manufactured by Asano Chemical Co., Ltd. mp = 446°C) 65 parts

2) Flame retarding aid: Antimony trioxide powder (trade name, ANTIMONY BLOOM 100A manufactured by Dowa Kogyo Co., Ltd.) 25 parts

3) Antioxidant: Sumilizer GS (trade name, manufactured by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 0.5 part

4) Lubricant: Zinc stearate (trade name, DAIWAX ZP; manufactured by Dainichi Chemical Industry Co., Ltd.) 0.5 part

5) Dispersant: Paraffin oil (trade name, CRYSTOL 352; manufactured by Esso Sekiyu K.K.) 9 parts

Further, the measurement of physical properties of Examples was carried out below.

(1) Compression fracture load of granular flame retardant

It was measured by a tablet hardness meter (trade name, TS-50N manufactured by Okada Seiko Co., Ltd.) using a flat indenter.

(2) Izod impact strength

A mixture of polymer pellets and the granular flame retardant was directly fed to an injection molding machine (trade name, J50E-C3; manufactured by The Japan Steel Works, Ltd., L/D = 20,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

with an HP screw), test pieces were prepared at a cylinder setting temperature of 230°C and a mold temperature of 60°C and measurement method was evaluated according to ASTM D 256.

(3) Tensile strength and elongation

Test pieces were prepared at the similar condition as the preparation of the test pieces used for Izod impact strength test and measurement method was evaluated according to ASTM D 638.

(4) Flame retarding property

The flame retarding property of the test pieces with a thickness of 1/8 inch according to Subject 94 of Underwriters Laboratories Inc. (UL).

(5) Surface appearance property

Planar plates with 100 mm × 100 mm × 2 mm were prepared by an injection molding and surface appearance property was visually evaluated.

[0038]

○: It has a smooth plane and badness such as uneven brightness and a flow mark is not confirmed.

×: Bad phenomena such as uneven brightness and a flow mark are confirmed.

(6) Dispersibility of flame retardant

Planar plates with a thickness of 1 mm were prepared by injection molding and the presence or absence of the agglomerate of the flame retardant was visually evaluated.

[0039]

○: The agglomerate of the flame retardant is not observed.

×: The agglomerate of the flame retardant with 0.1 mm or more is observed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[0040]

[Examples 1 to 4]

After the above-mentioned flame retardant components were mixed using a Henschel mixer, granulation was carried out using DiscPelleter (trade name, manufactured by Fuji Paudal Co., Ltd.), and a cylindrical granular flame retardant with a diameter 3 mm ϕ was obtained.

The granular flame retardants obtained and polymer pellets shown below were compounded at proportions shown in Table 1 and test pieces were prepared at conditions of a cylinder setting temperature of 230°C and a mold temperature of 60°C using the injection molding machine J50E-C3 to carry out the evaluation of various physical properties.

[0041]

Polymer pellets used

High impact polystyrene (HIPS); trade name, H8117 manufactured by Asahi Kasei Corporation

Polystyrene (GPPS); trade name, GP685 manufactured by Asahi Kasei Corporation

Styrene-butadiene block copolymer (SBS); trade name, Tufprene A manufactured by Asahi Kasei Corporation

Blockpolypropylene (PP); trade name, M8600 manufactured by Asahi Kasei Corporation

The results are shown in Table 1.

As cleared from Table 1, polymer compositions having excellent flame retarding property and molding appearance and further, excellent mechanical strength and moldability are obtained.

[0042]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

[Comparative Examples 1 to 3]

Test pieces were prepared using the injection molding machine in like manner as Examples 1 to 3 except that the flame retardants used in Examples 1 to 3 were mixed with polymer pellets without granulation. Molded articles could not be produced stably by the method because of the reasons that ① the composition ratio of the flame retardant contained in the molded articles obtained to the polymer were not uniform, ② the feed of the flame retardants being raw materials could not be carried out well to the injection molding machine and ③ dusts were generated at feeding them to damage working environment, etc.

[0043]

[Comparative Example 4]

A granular flame retardant was produced by the disc pelleter in like manner as Examples 1 to 3 except excluding paraffin oil from the flame retardant component FR-4 used in Example 4. The granular flame retardant obtained and the fore-mentioned polymer pellet were mixed at a proportion shown in Table 1 and test pieces were prepared at the similar condition as Examples 1 to 3 by the injection molding machine to evaluate various physical properties.

[0044]

With respect to the molded article obtained, the agglomerate of the flame retardant was observed, the dispersibility of the flame retardant was extremely bad, bad phenomenon was observed in molding appearance and the elongation at break was remarkably lowered.

[0045]

[Table 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

		Example 1	Example 2	Example 3
Resin pellet	HIPS	72	65	-
	GPPS	-	25	-
	SBS	3	-	-
	PP	-	-	70
Granules of flame retardant	FR-1	25	-	-
	FR-2	-	10	-
	FR-3	-	-	30
Tensile strength (kgf/cm ²)		240	265	235
Elongation at break (%)		30	35	90
Izod impact strength (kg·cm/cm)		7.5	8.0	2.1
Surface appearance		○	○	○
Flame retarding property		V-0	V-2	V-0

[0046]

[Effects of the Invention]

The granular flame retardant of the present invention does not require steps such as compounding, mixing, feeding of raw materials to a melt-kneading machine, melt-kneading and palletizing, can give a molded article comprising a flame retarding polymer at low cost by a simple operation of merely mixing with a polymer powder or a polymer pellet to carry out molding process, and can reduce greatly the production cost of the flame retarding polymer.

[0047]

The granular flame retardant of the present invention is excellent in shape stability and excellent in dispersibility when it is added to a polymer. As a result, excellent flame retarding property and surface appearance are obtained, and further a composition excellent in mechanical strength and moldability can be obtained. The molded articles obtained by using the granular flame retardant of the present invention can be used for uses such as electronic appliances, the housing of OA instruments, vehicle parts and miscellaneous goods.

THIS PAGE BLANK (15870)

[Procedure Amendment]

[Presented Date] November 17, 1994

[Procedure Amendment 1]

[Name of Document for Amendment] Specification

[Item for Amendment] 0024

[Amendment Method] Modification

[Amendment Content]

[0024]

Hereat, the average particle diameter represents the average of their diameters when the granular flame retardant is spherical, represents the average of the length of pellets when the granular flame retardant is a cylindrical shape or a rectangular column pellet, represents the average of the maximum diameters of disc faces when the granular flame retardant is a disc shape (those in which the maximum diameter of a disc face is larger than the thickness of the disc), and represents the average of the maximum diameter of granules when it is nonuniform shape.

[Amendment 2]

[Name of Document for Amendment] Specification

[Item for Amendment] 0026

[Amendment Method] Modification

[Amendment Content]

[0026]

It is preferable that the size of the granular flame retardant of the present invention is equal to that of polymer powder or polymer pellet and it can prevent the sieving of the granular flame retardant and as a result, a polymer molded article with a uniform composition can be obtained. Further, with respect to the hardness of the granular flame retardant, considering

THIS PAGE BLANK (USPTO)

storage of granules, feeding, transport, packing, mixing with polymers, and dispersibility with a flame retardant in a molded article, it is preferable that a compression fracture load (a flat indenter is used) which is measured using a compression type strength tester is 1 Kgf or more and 25 Kgf or less. It is further preferable that the compression fracture load of the granular flame retardant is a range of 2 Kgf or more and 10 Kgf or less.

[Amendment 3]

[Name of Document for Amendment] Specification

[Item for Amendment] 0045

[Amendment Method] Modification

[Amendment Content]

[0045]

[Table 1]

THIS PAGE BLANK (USPTO)